



大宗石膏固废窑外分解低碳回收硫工艺研究及思考

报告人：谭宏斌 博士/教授

材料与化学学院/绿色能源与建筑材料研究中心



原建材部（局）高校-**四川建材学院（1952-）**

四川省人民政府与教育部共建高校

四川省人民政府与国防科技工业局共建高校



目 录

1

石膏固废与钙基材料介绍

2

工业石膏分解及装备分析

3

工业石膏预处理技术开发

4

无水石膏与硫磺生产工艺开发

5

团队研究平台和方向及成果

目 录
Content

1 石膏固废与钙基材料介绍

1.1 石膏固废介绍

根据来源分

石膏固废（工业石膏）主要来源于磷化工生产所排放的**磷石膏**、烟气脱硫产生的**脱硫石膏**、硫酸法钛白产生的**钛石膏**、海盐生产形成的**盐石膏**和发酵法制柠檬酸所产生的**柠檬酸石膏**等。

工业副产石膏种类	年排放量/万吨	特性	来源	反应原理	有害杂质
磷石膏	8000	深灰色或白色 pH :2-4	磷肥或磷酸氢钙饲料	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2+10\text{H}_2\text{SO}_4+20\text{H}_2\text{O}\rightarrow 6\text{H}_3\text{PO}_4+10\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\downarrow +2\text{HF}\uparrow$	可溶磷、氟、有机物等
脱硫石膏	7550	灰色或黄色	火电厂、钢厂含硫烟气（2g/m³）	$\text{CaCO}_3+\text{SO}_2+0.5\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$	氯、碱、重金属等
钛石膏	2400	红色或黄色	钛白洗涤废水（3-4% H_2SO_4 ）	$\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CaCO}_3\rightarrow \text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$	氢氧化铁

我国磷石膏产生量为8 000万t/a，利用量4 000万t/a，剩余部分就地堆存，我国磷石膏的堆存量已超过8.2亿吨，污染环境。



磷石膏库



磷石膏山



**集中于四川、河南、山东，堆存量
超过2亿吨，几乎没有利用。**

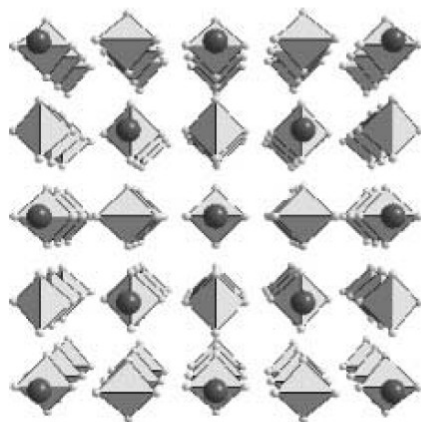
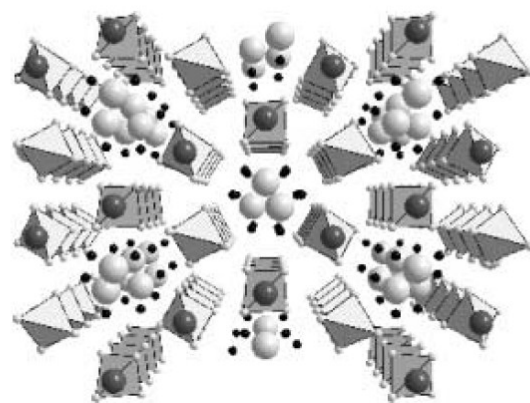
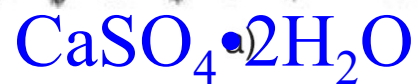
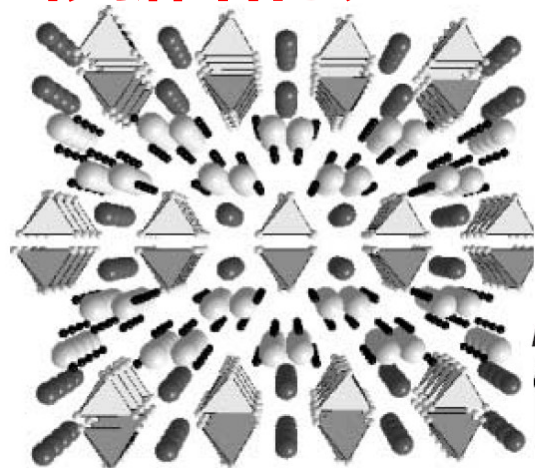


**钛
石
膏
库**

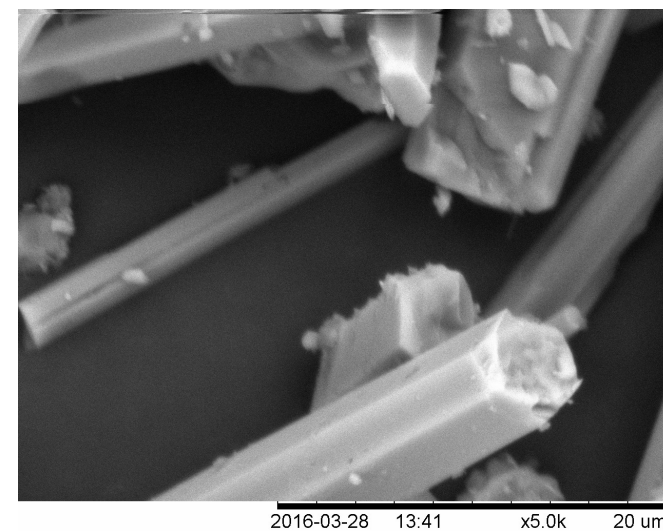
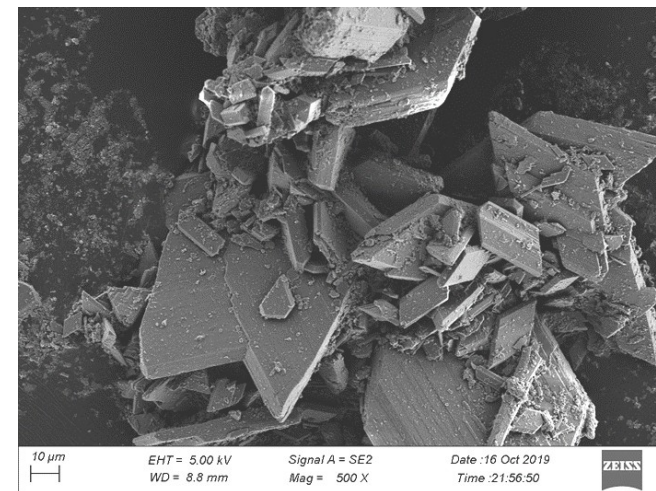
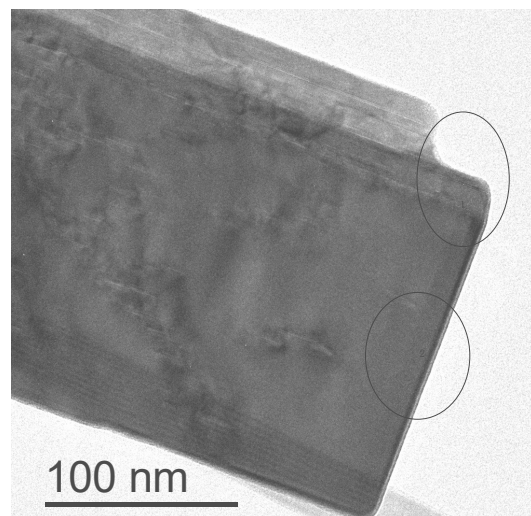
脱硫石膏来源于烟气脱硫，从“不愁嫁”到“烫手山芋”，
无库堆存。



根据结构分



c)



1 工业石膏与钙基材料介绍

1.2 钙基材料介绍

石灰（高纯、高活性）

硅酸盐水泥（高早强）

硅钙渣/掺合料（**无力**）

硫(铁)铝酸盐水泥

Solidia（CS）

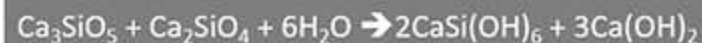
Celitements（CA+S）

• • • • •

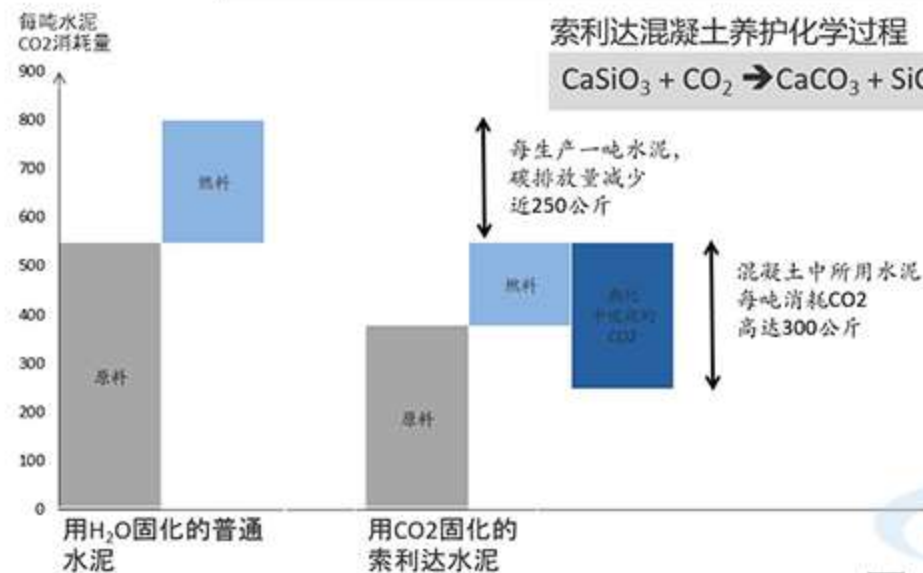
索利达总体影响

混凝土中所用水泥的碳足迹每吨减少高达70%

普通混凝土养护化学过程



索利达混凝土养护化学过程



1 工业石膏与钙基材料介绍

(1) 石灰/水泥市场分析

硅酸盐水泥的主要化学成分是：

CaO=64~67%， $\text{SiO}_2=20\sim23\%$ ，

$\text{Al}_2\text{O}_3=4\sim8\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3=3\sim6\%$ 。

石灰石 $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

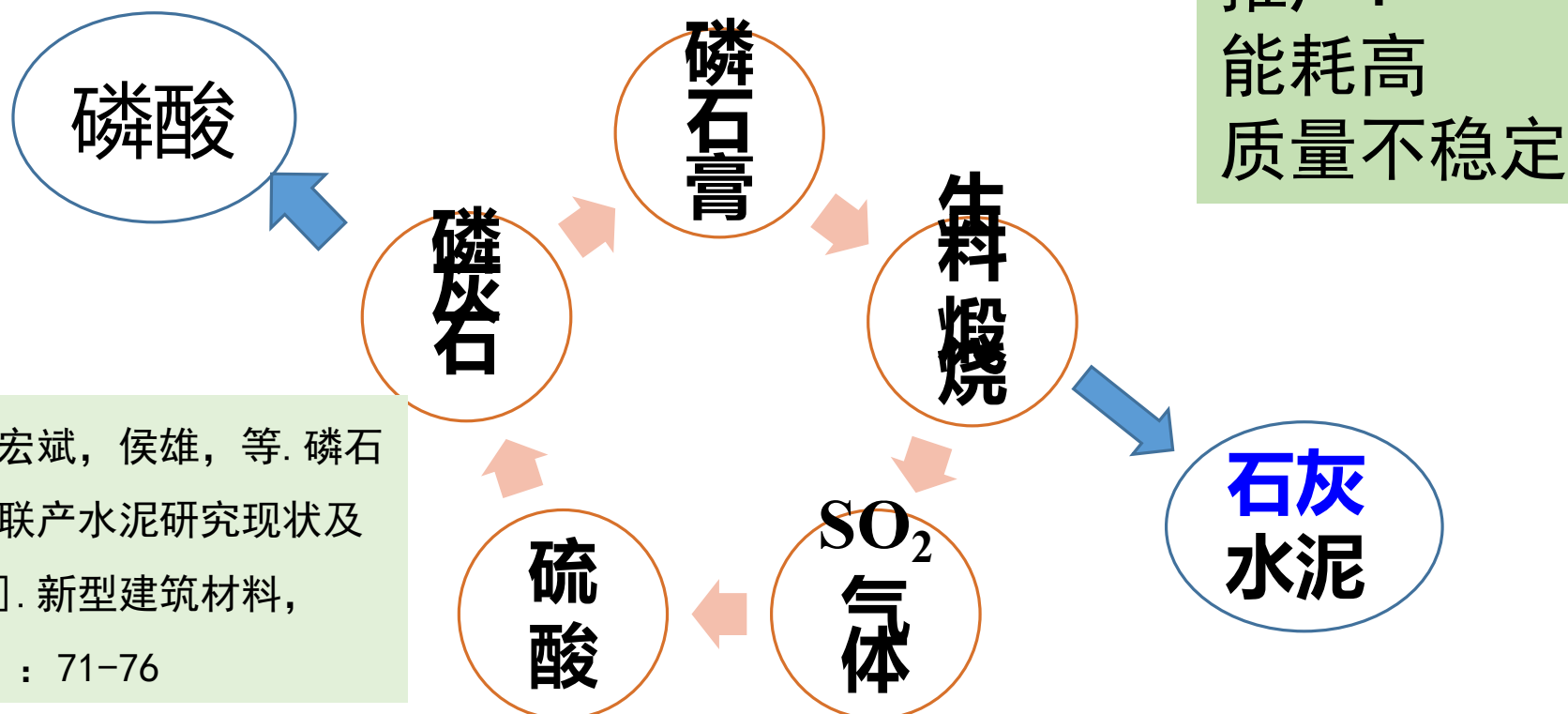
石膏 $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_2 \uparrow + 1/2 \text{O}_2 \uparrow$

2025年，全国累计水泥产量17亿吨，**需石膏24亿吨**。

石灰（CaO）市场**1.2亿吨**//年，**需石膏3.7亿吨**。

1 工业石膏与钙基材料介绍

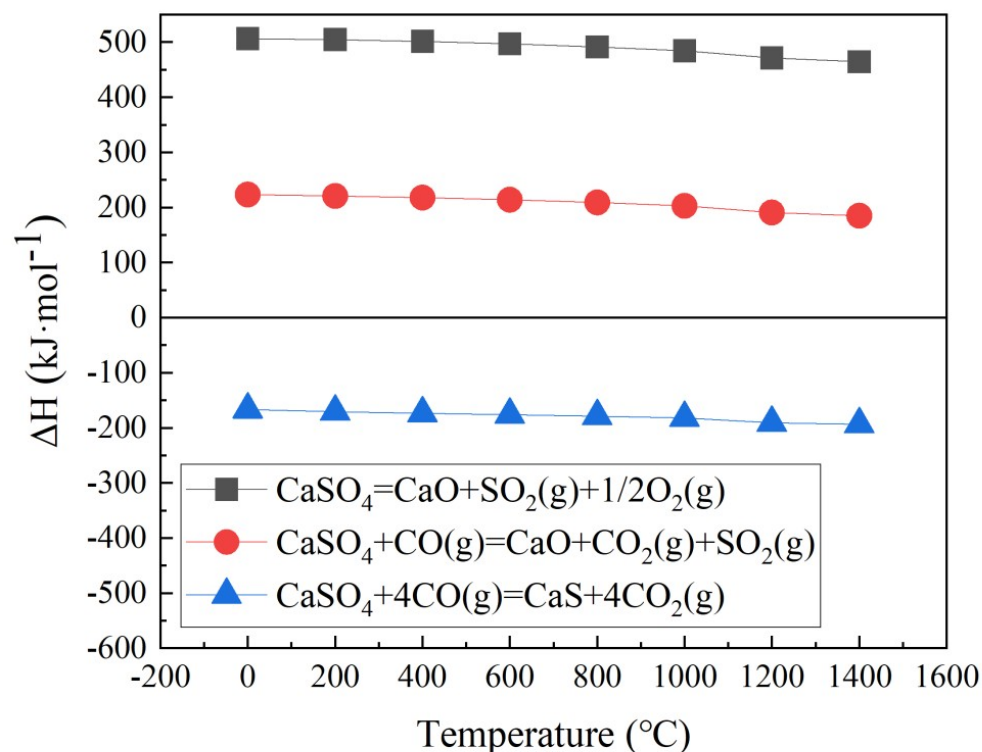
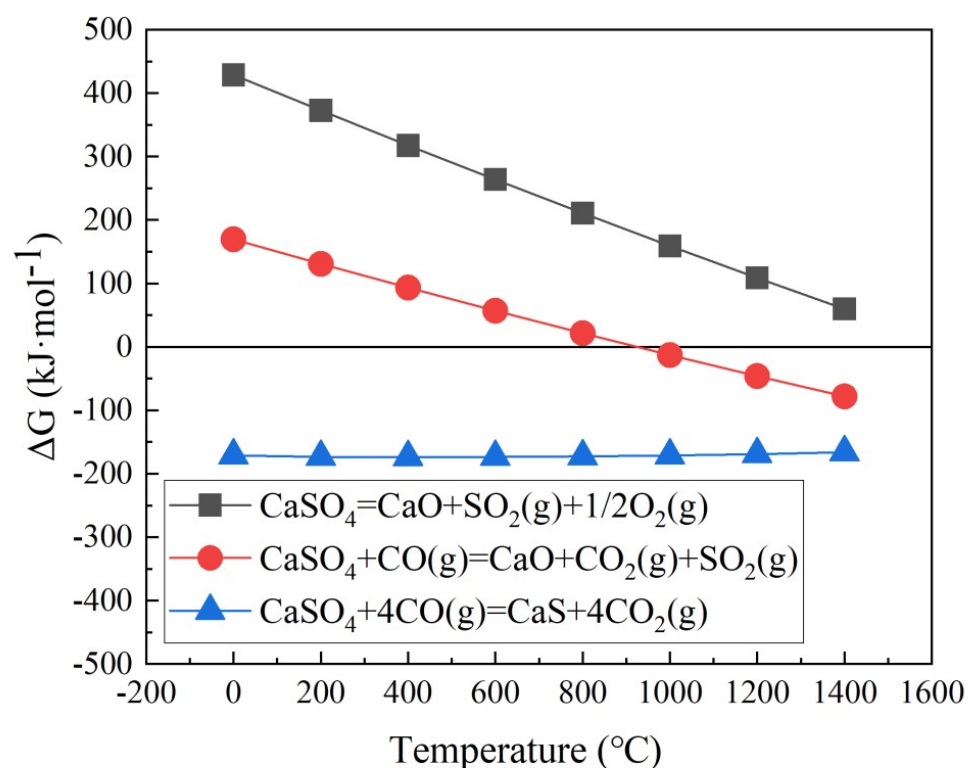
(2) 制酸联产石灰/水泥意义



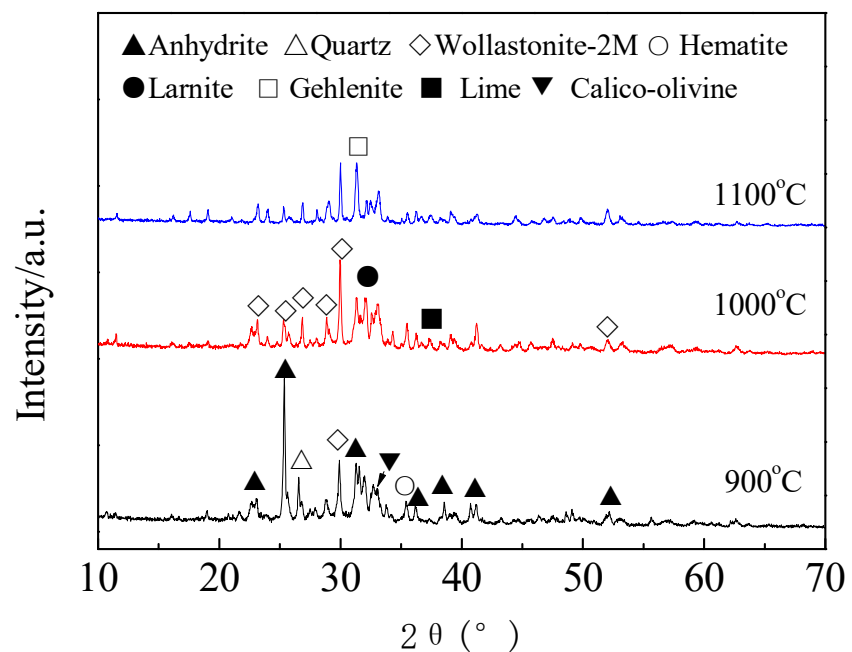
磷石膏硫循环生产石灰/水泥示意图

2 工业石膏窑外分解及装备分析

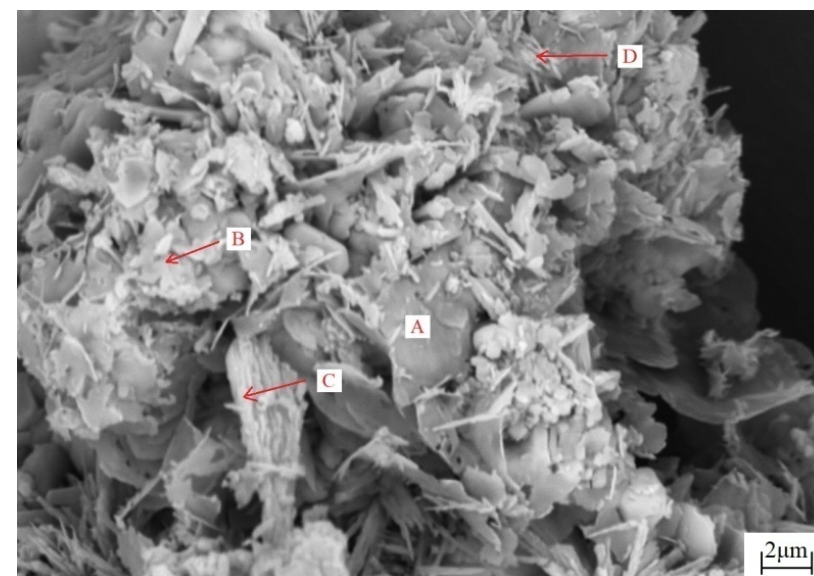
2.1 工业石膏窑外分解热力学分析



石膏分解热力学数据

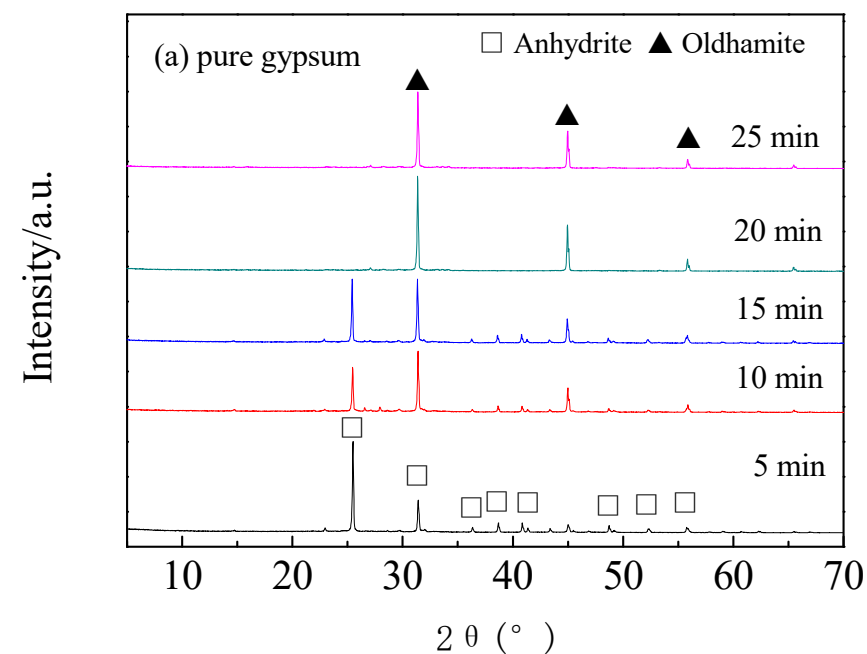
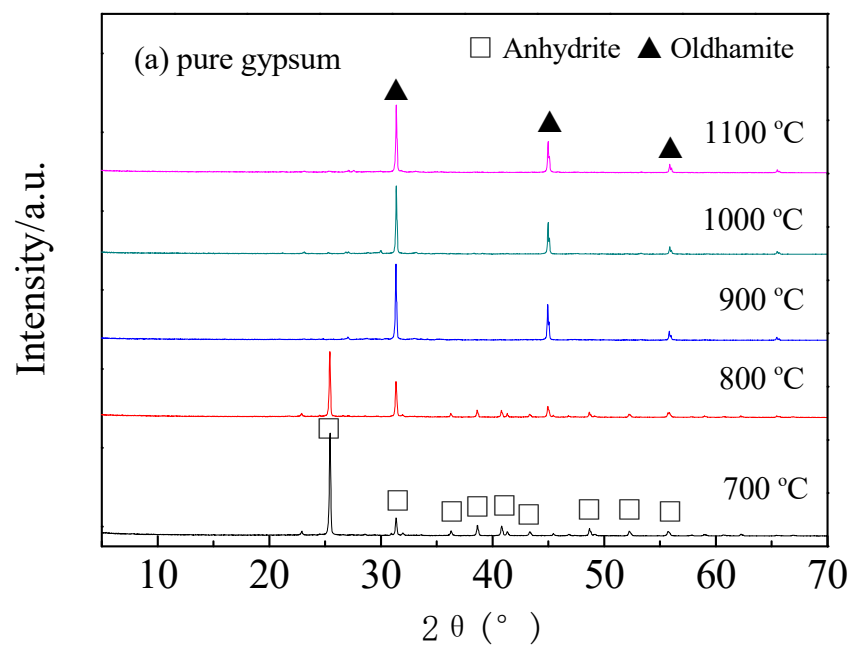


磷石膏在不同温度还原煅烧2h后的XRD图谱



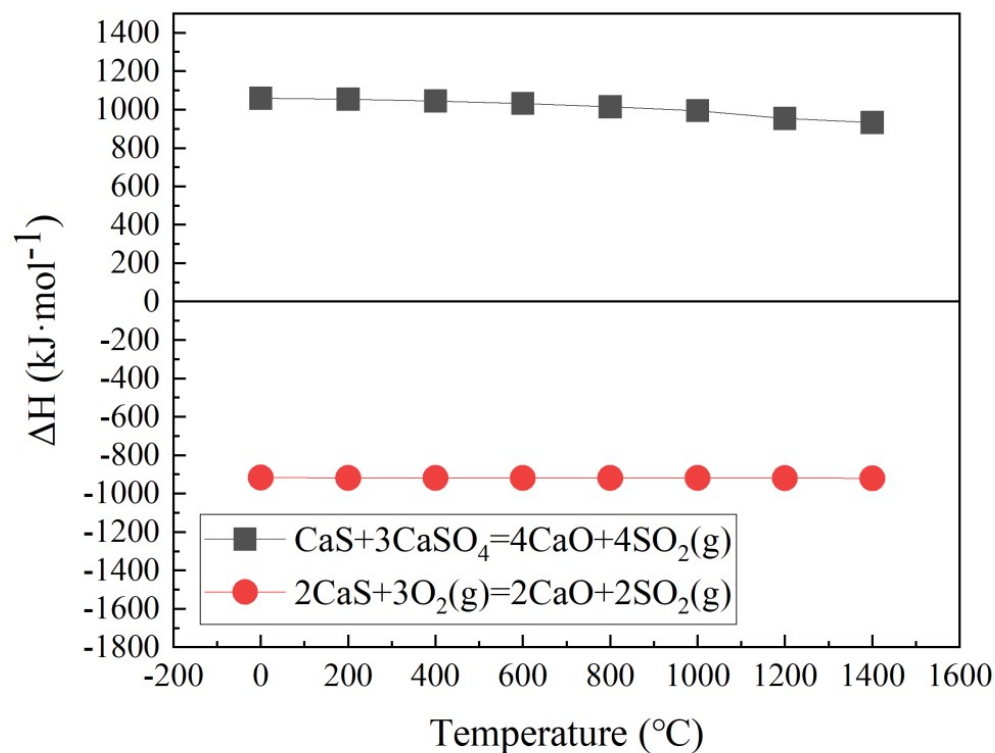
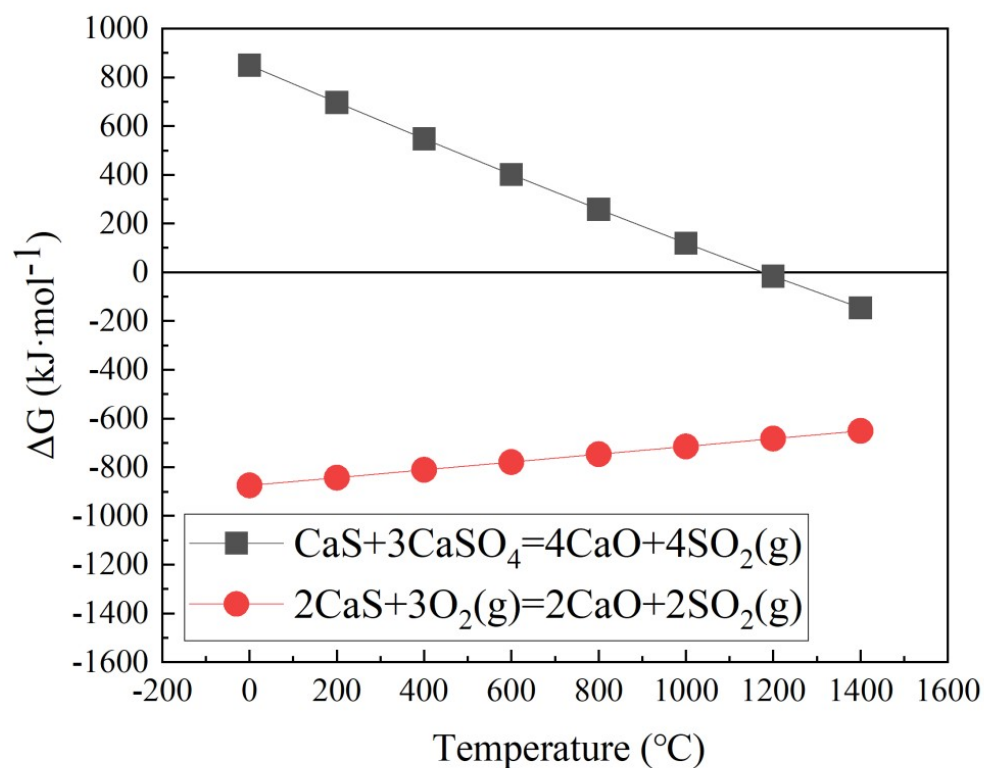
磷石膏在1100 °C还原煅烧2h后的SEM图谱
(a) larnite or calico-olivine (b) gehlenite (c, d) CaO

煤、焦炭、硫磺、 CH_4 、 CO 和 H_2 等均可作为石膏分解的还原剂，还原剂可降低石膏分解温度并提高分解速率。

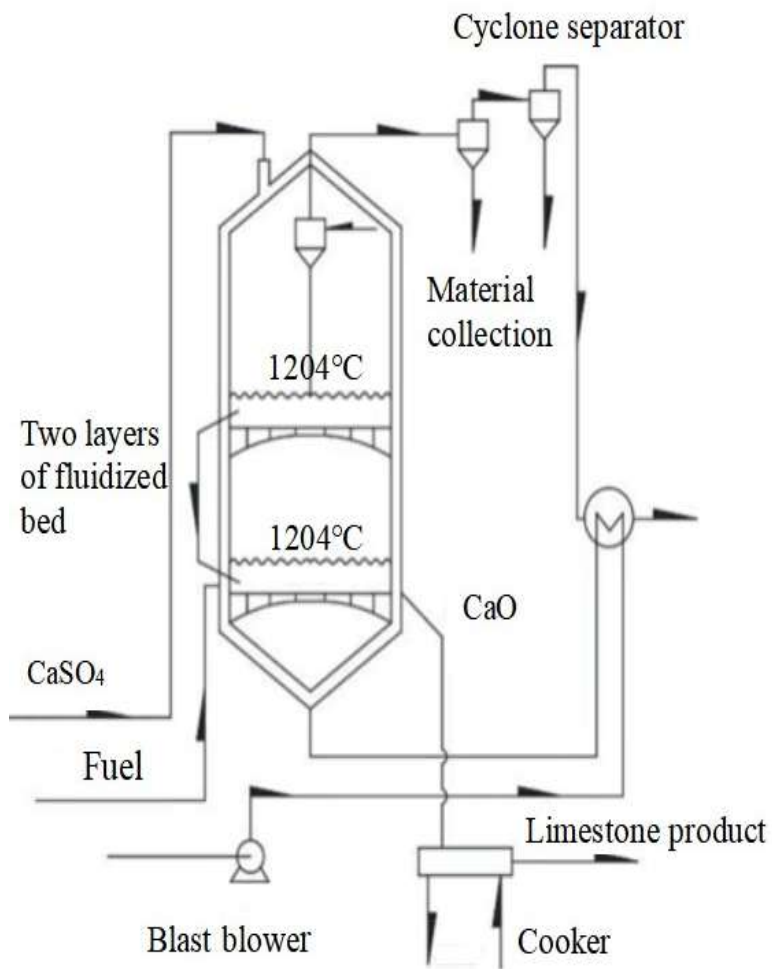


煅烧温度和保温时间对石膏生产硫化钙的影响

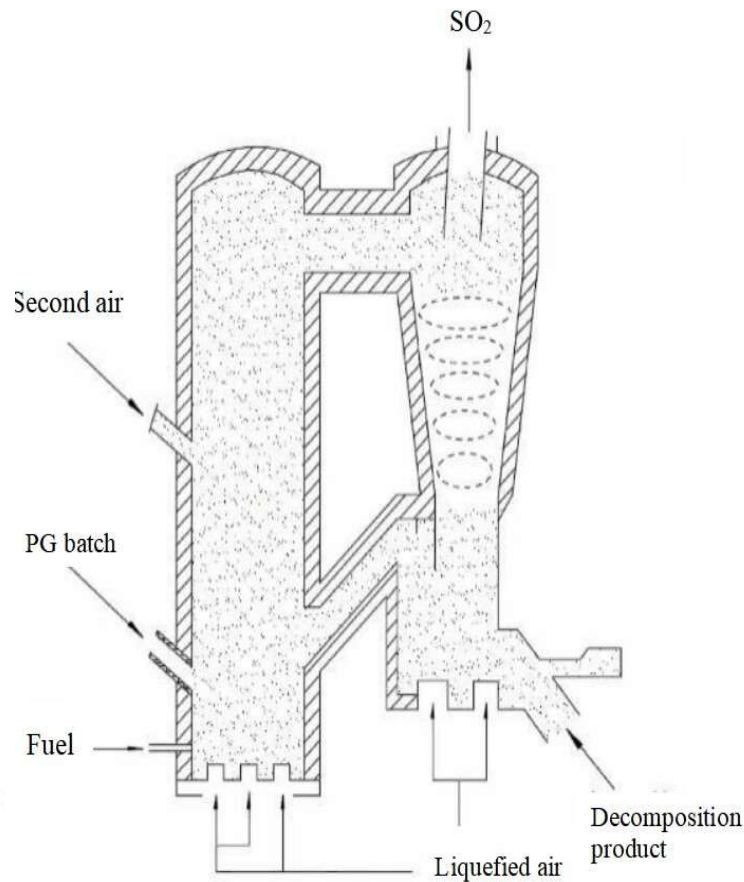
煤、焦炭、硫磺、 CH_4 、 CO 和 H_2 等均可作为石膏分解的还原剂，还原剂可降低石膏分解温度并提高分解速率。



硫化钙分解为氧化钙热力学数据

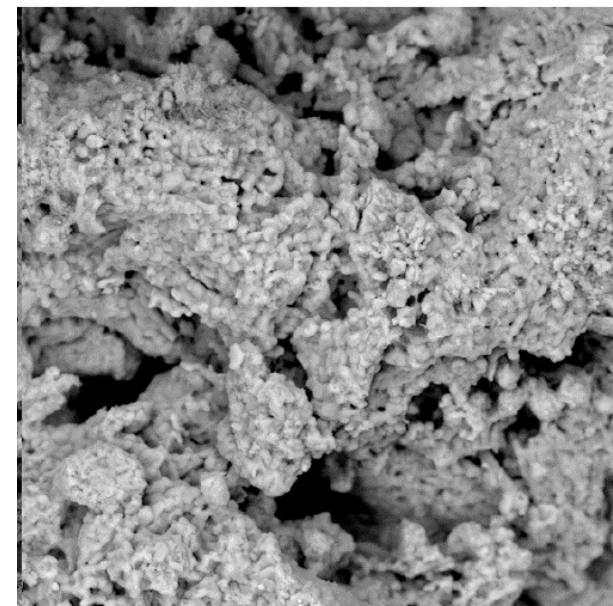


两层
流化床反应器



循环
流化床分解

窑外分解装备



磷石膏循环分解4次
后的SEM照片（参考）

装备，德国鲁奇（Lurgi）公司的旋风悬浮预热器-循环流化床分解-回转窑烧成技术，未见到推广的报道。

2 工业石膏窑外分解及装备

2.2 水泥回转窑系统

抛砖---水泥工业装备

(1) 中空干法回转窑

1895年，美国工程师亨利（Henry）与化验师西蒙（Simon）成功进行了中空干法回转窑煅烧波特兰水泥的试验。

中空干法窑于1906年唐山细绵土厂（启新水泥）引入，建成了两台 $\Phi 2.1 \times 30$ 米的中空干法回转窑，每台日产熟料120吨。



磷石膏制酸

“346” 工程

2 工业石膏分解及装备

2.2 水泥回转窑系统

(2) 预热器回转窑

1951年，德国洪堡公司（KHD）研发出世界第一台4级旋风预热器窑，在回转窑前加装旋风预热器，显著提升了热效率，减少了能源消耗。

1965年，山西太原水泥厂建成国内首条 $\Phi 3.0 \times 45\text{m}$ 热器窑生产线，标志着中国正式进入预热器窑时代。

磷石膏制酸 主流工艺

2 工业石膏分解及装备

2.2 水泥回转窑系统

(3) 窑外分解回转窑

吃“螃蟹” ----引领行业?

窑外分解回转窑（又称预分解窑或NSP窑）是一种在悬浮预热器窑基础上增设分解炉，将生料碳酸钙的分解过程从回转窑内移至窑外完成，显著提升热效率与产量。

日本，在1971年首次实现大规模工业应用。我国技术研发始于1970年，1979年7月，本溪水泥厂建成我国第一条烧煤窑外分解新技术的回转窑。

2.2 水泥回转窑系统

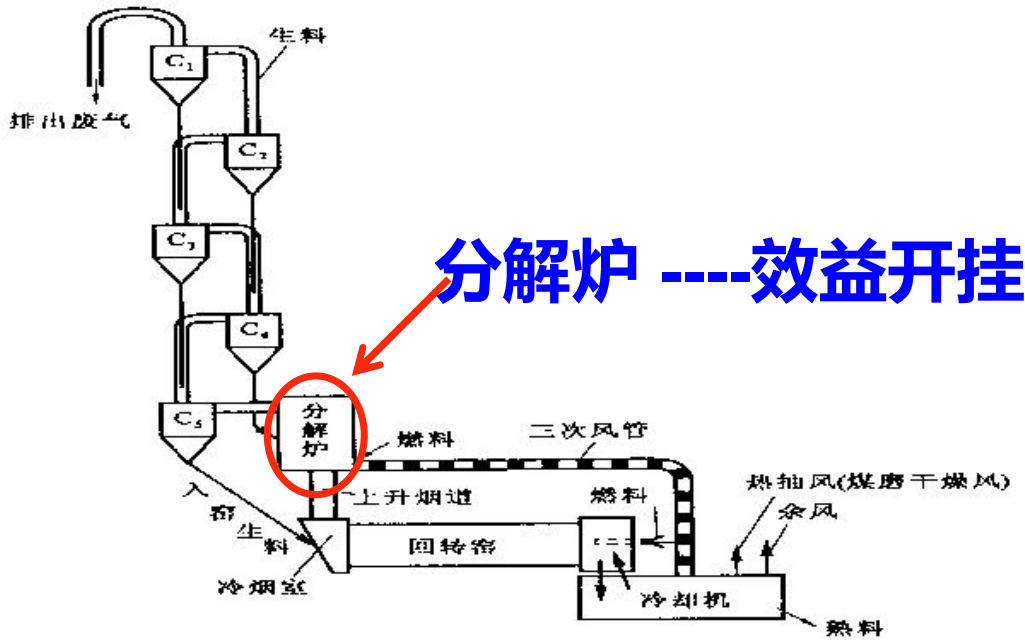
马小玲, 谭宏斌, 侯雄, 等. 磷石膏生产硫酸联产水泥研究现状及发展趋势[J]. 新型建筑材料, 2021, (3) : 71-76

表1 不同水泥熟料煅烧装备的能源消耗水平

窑型	窑外分解窑	预热器窑	中空窑
热耗 (kJ/kg)	3260	4031	7942
热效率%	55~70	37~44	17~26



预分解窑

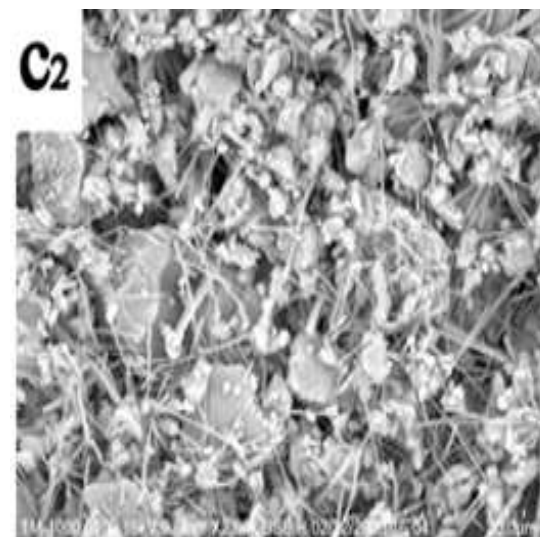
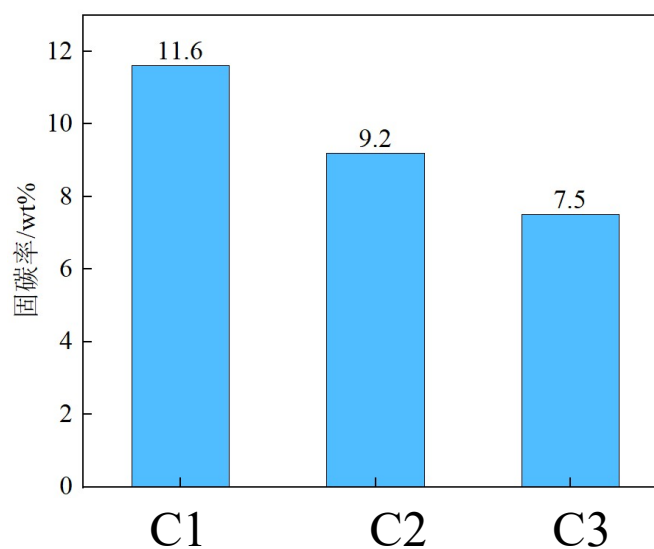
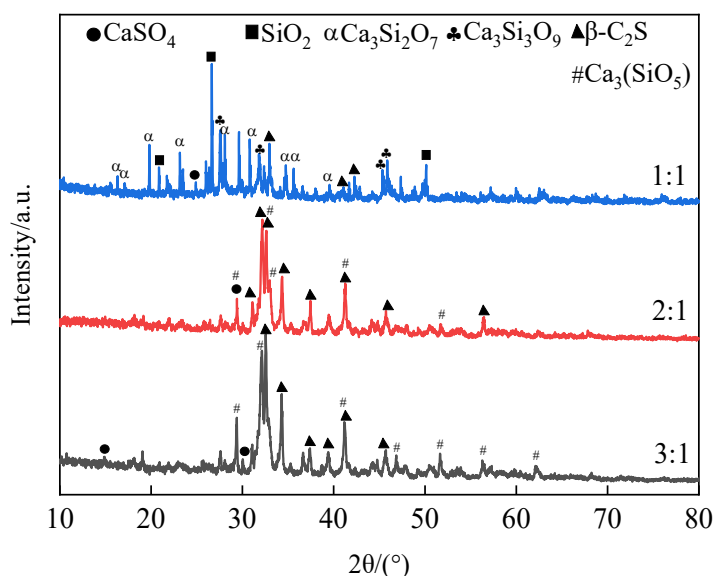


预分解窑示意图

2 工业石膏分解及装备

水泥

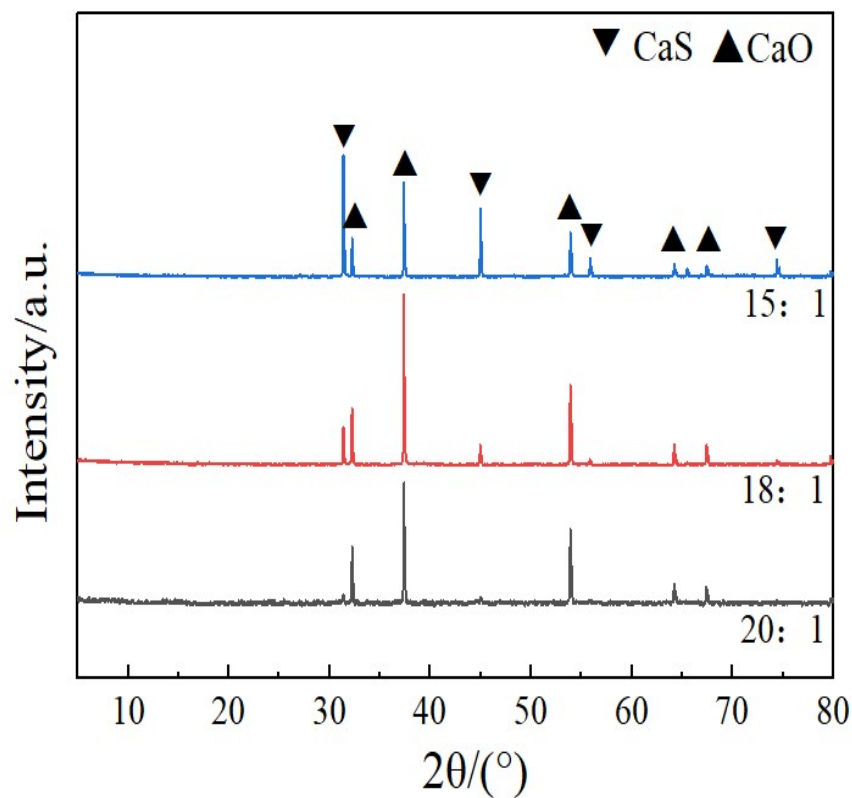
研究了钙硅比对磷石膏脱硫的影响，用磷石膏为原料1300°C煅烧制备了贝利特水泥，该水泥28d的固碳率达11.6%。



2 工业石膏分解及装备

石灰

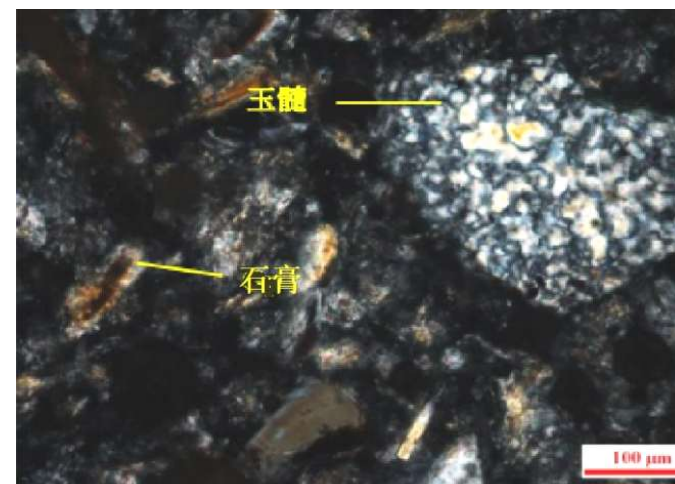
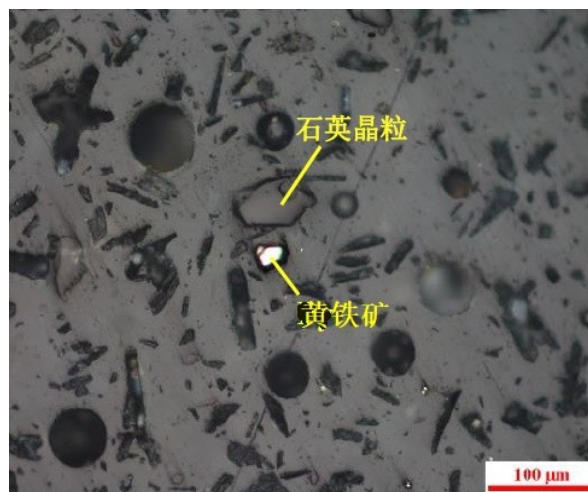
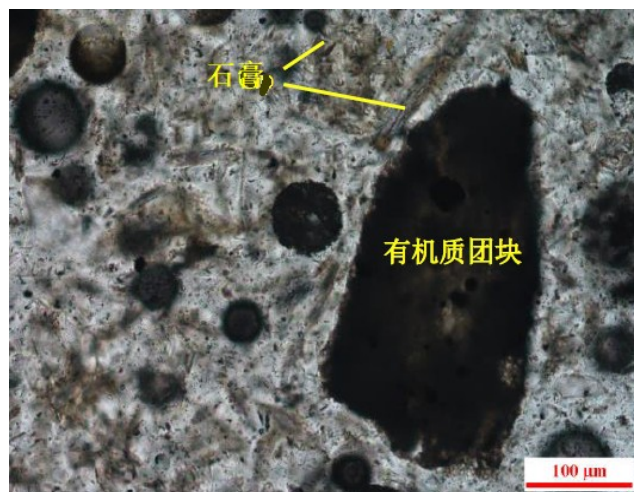
研究了碳
硫比对磷石膏脱
硫的影响，用磷
石膏为原料
1200°C煅烧制备
了石灰。



3 工业石膏预处理技术开发

3.1 磷石膏纯化处理工艺及装备开发

磷石膏杂质：可溶磷、可溶氟、有机质、黄铁矿等。



杂质矿物在磷石膏中的嵌布特征

3 工业石膏预处理技术开发

反浮选去有机物

浮选/重选去细粒杂质

可溶磷/氟回收、废水循环



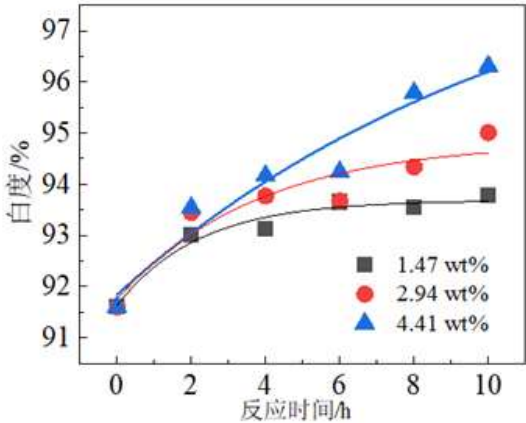
100万吨/年磷石膏纯化生产线

纯化增白、还原煅烧对磷石膏精矿白度>96%、纯度>98%

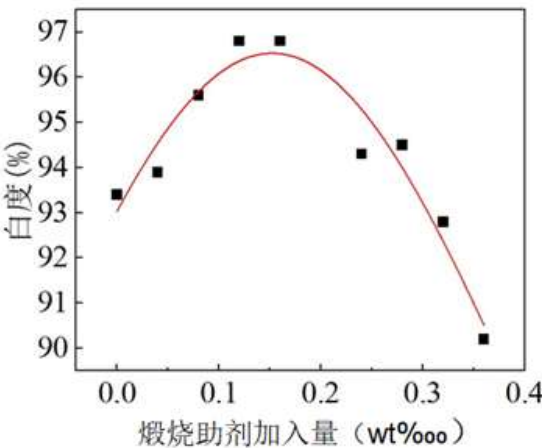
3.1 磷石膏纯化处理工艺及装备开发

磷石膏原料和浮选及增白后精矿的化学成份 (wt%)

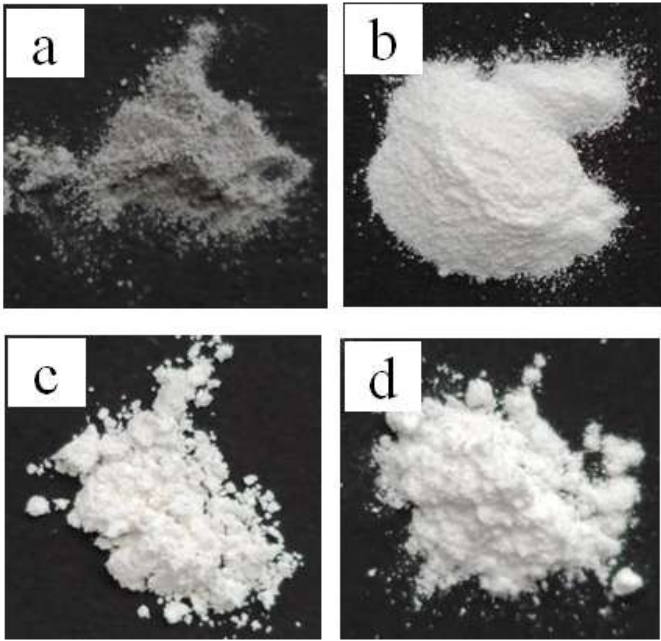
	SO ₃	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	F	Fe ₂ O ₃	Others
原矿	49.55	39.9	6.9	1.16	0.57	0.5	0.37	0.37	0.69
精矿	53.68	43.55	1.32	0.46	0.55	0.17	0	0.09	0.18
增白矿	55.13	43.37	0.54	0.66	0.11	0.04	0	0.02	0.13



增白药剂对煅烧精矿白度的影响



煅烧助剂对精矿白度影响



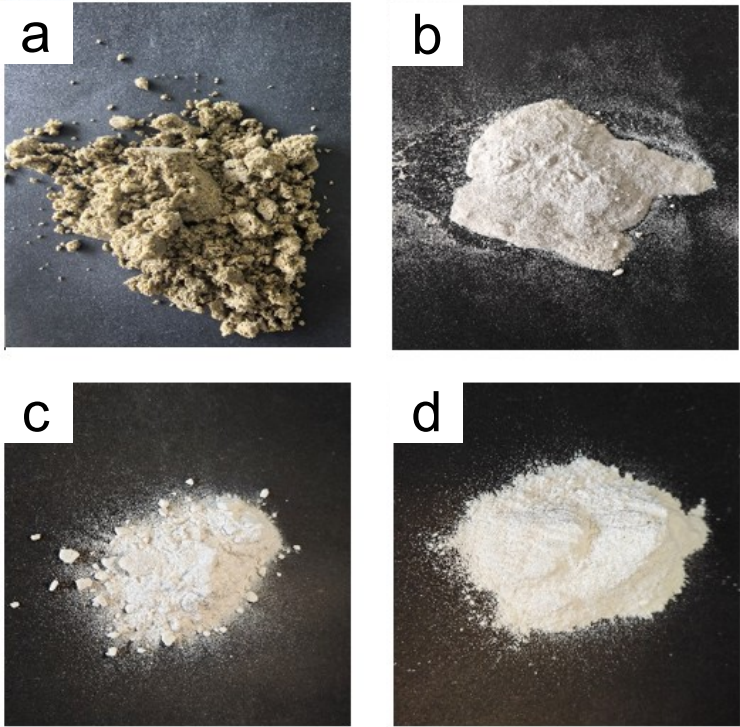
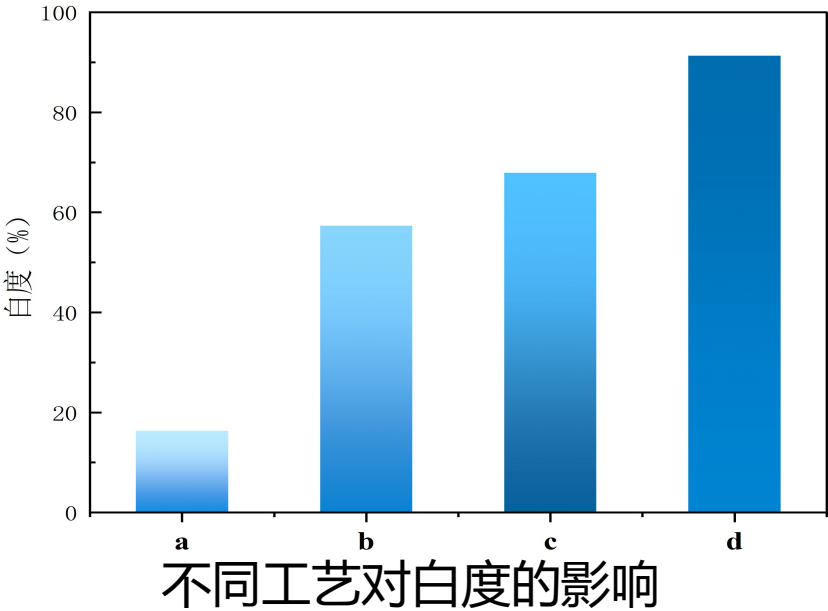
(a)原磷石膏、(b)煅烧浮选精矿
(c)增白药剂精矿和(d)煅烧助剂精矿照片

纯化增白脱硫石膏精矿 白度>90%、纯度>99%

3.2 脱硫石膏纯化处理工艺及装备开发

脱硫石膏原料与浮选后化学成分 (wt%)

	SO ₃	CaO	SrO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Other
原矿	58.00	33.9	0.20	4.05	1.69	0.03	0.60	1.53
精矿	59.67	40.02	0.14	0.07	0.05	0.02	0.02	0.01



(a) 原矿 (b) 反选增白精矿
(c) 正反浮选精矿 (d) 正反浮选增白精矿

4 无水石膏与硫磺生产工艺开发

4.1 无水石膏生产工艺及装备开发



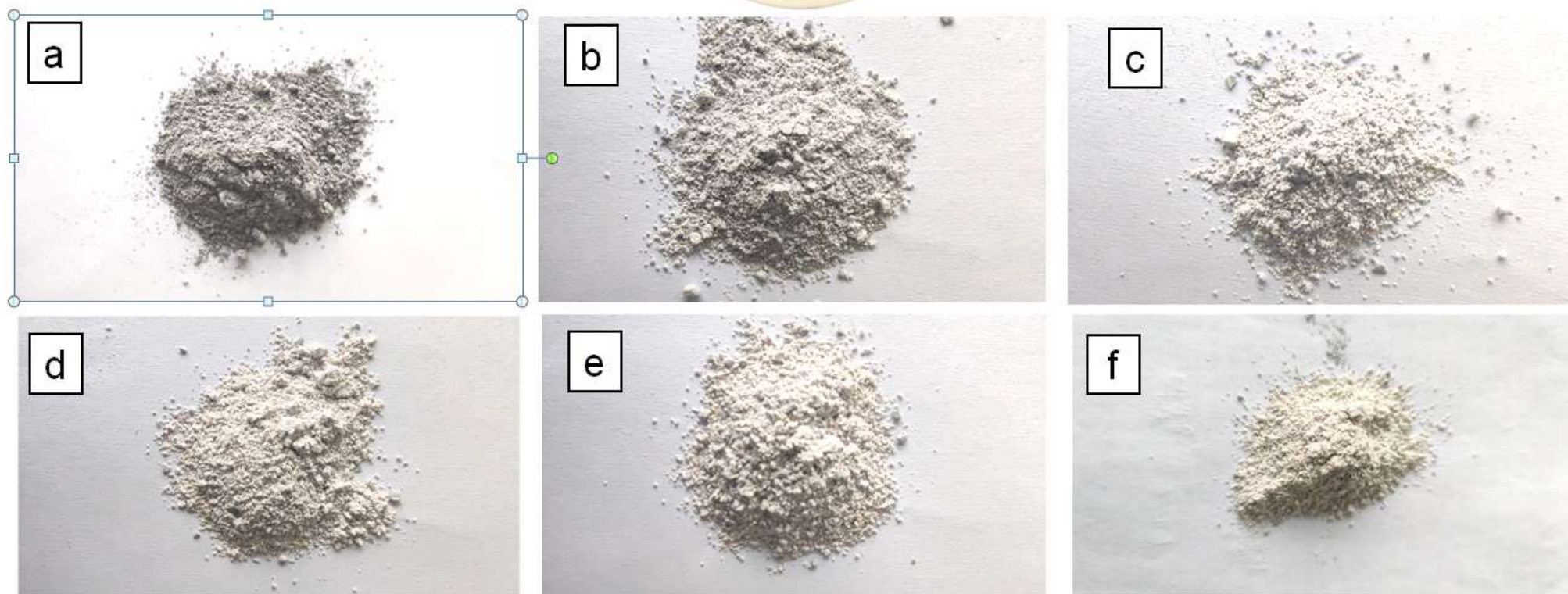
悬浮煅烧生产无水石膏**优点**

- ① **生产效率高，节能，占地面积少。**
- ② **无水石膏活性好，产品性能稳定。**



本项目悬浮煅烧设备

浮选磷石膏煅烧后白度>96



磷石膏在悬浮炉煅烧不同时间照片
a-0 s; b-1 s; c-2 s; d-3 s; e-4 s; f-5 s

4 无水石膏与硫磺生产工艺开发

(1) 无水石膏基胶凝材料

本装备与国内同类产品相比，能耗利用率提高80%，生产效率提高100%，占用场地面积减少50%。产品3天湿强度 $>10\text{MPa}$ ，28天湿强度 $>30\text{MPa}$ 。用其配置抹灰和自流平砂浆，可减少外加剂用量。

最佳配方：初凝时间为6.4h，终凝时间为7.2h，养护3d和28d试块的抗压强度分别为 24.9MPa 和 53.1MPa 。

磷石膏制备II型无水石膏工艺研究[J].化工矿物与加工，2023，52 (04)：56-62

(2) 无水石膏填料应用开发

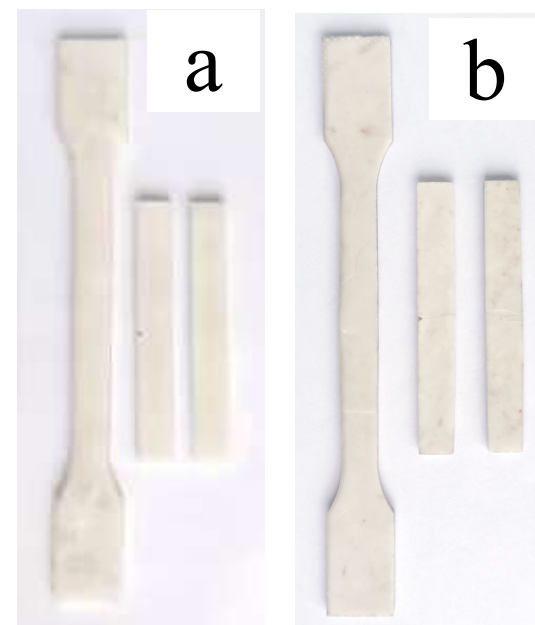
增白磷石膏制备无水石膏作为填料，用于塑料、橡胶、造纸等领域，塑料、总需求量超过6000万吨/年。



无水磷石膏填料PVC型材



无水磷石膏填料PVC板



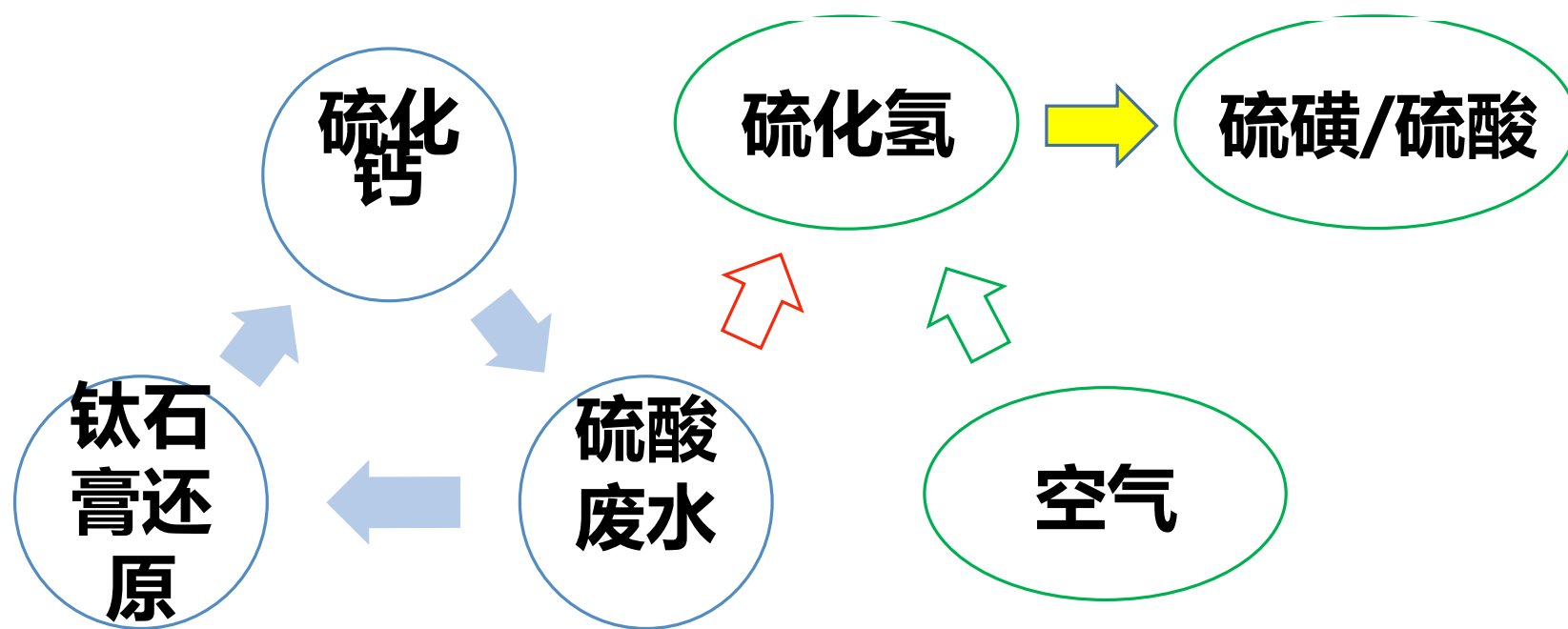
**无水石膏填料PLA样品
(a)0%、(b)15%**

4 无水石膏与硫磺生产工艺开发

4.2 硫磺生产工艺及装备开发

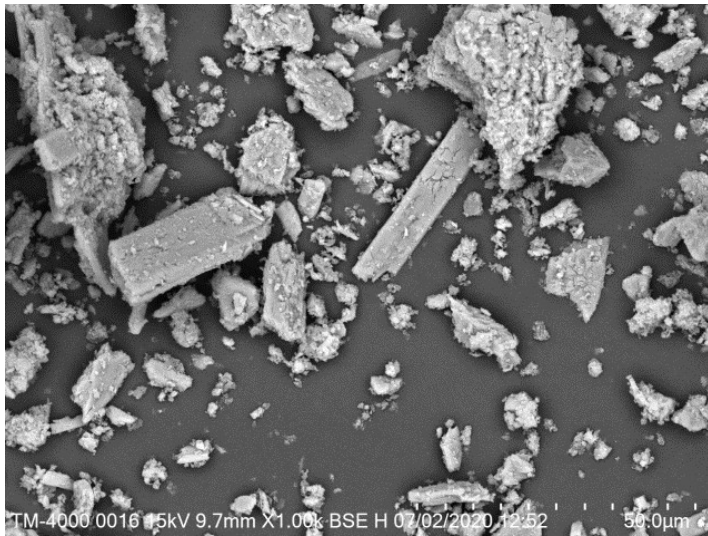
硫磺价格“狂飙”

(1) 钛石膏制备硫磺工艺开发

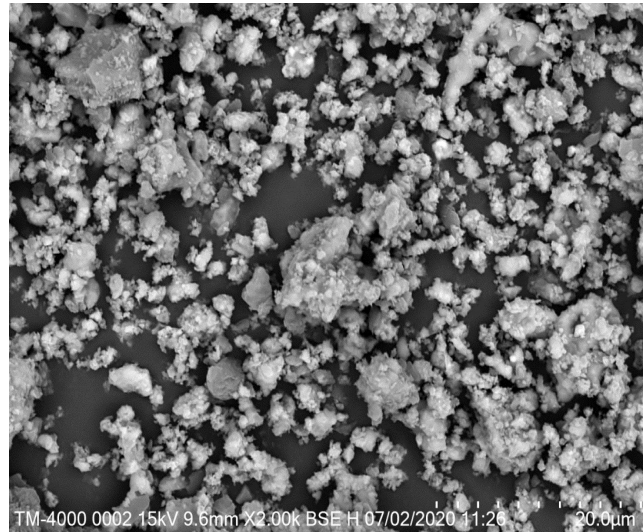


钛石膏钙循环利用图

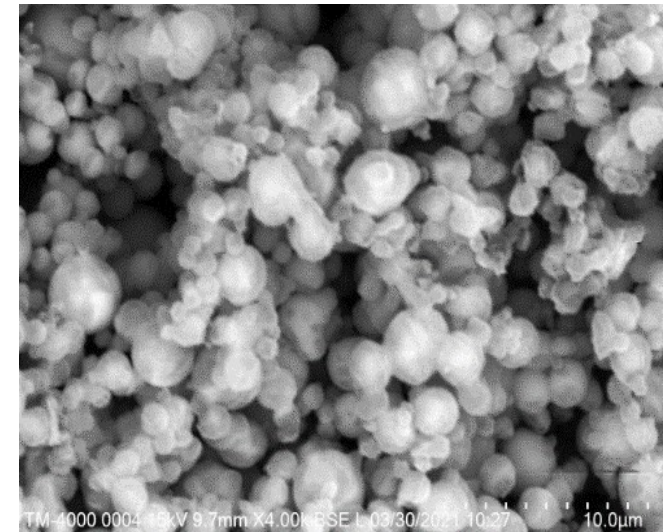
(1) 钛石膏制备硫磺工艺开发



钛石膏SEM照片



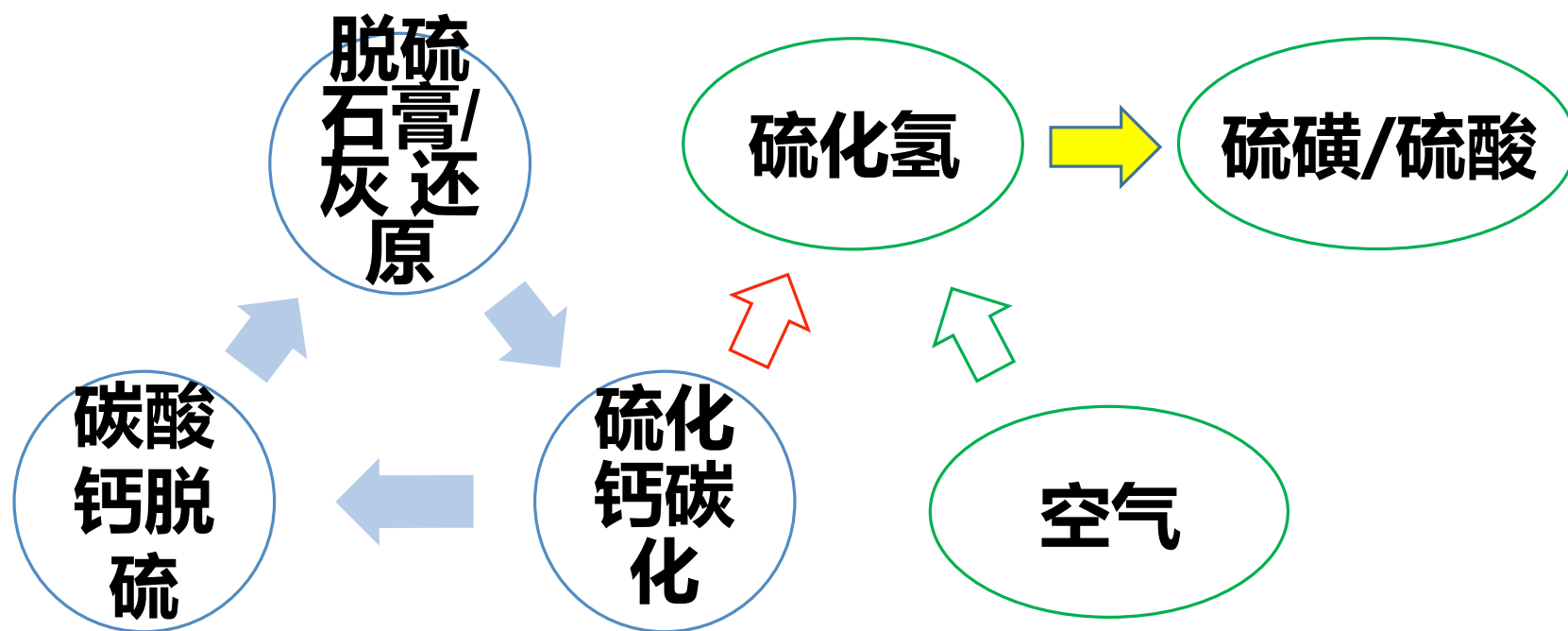
硫化钙SEM照片



再生硫磺SEM照片

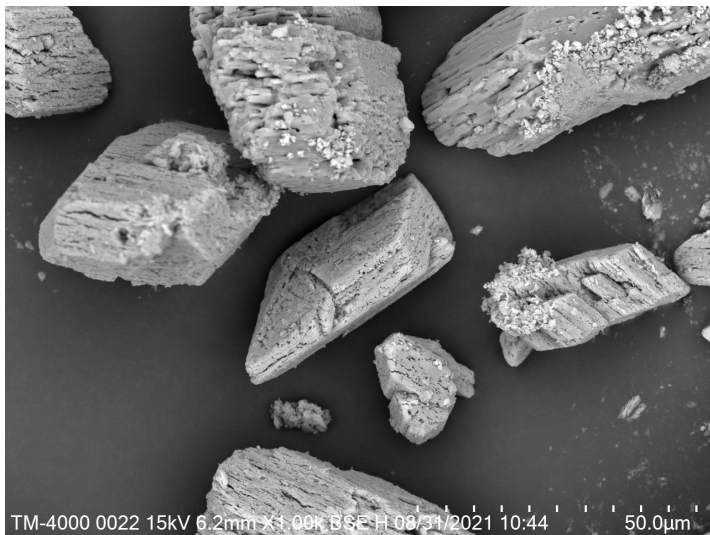
4 无水石膏与硫磺生产工艺开发

(2) 脱硫石膏制备硫磺工艺开发

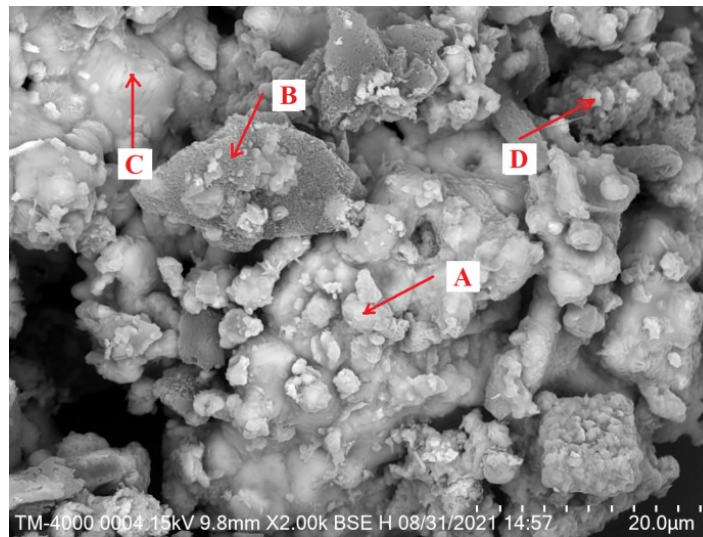


脱硫石膏钙循环利用图

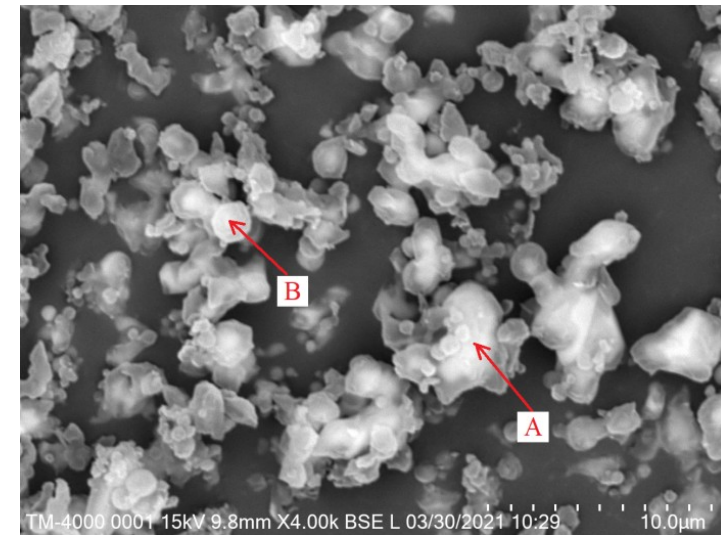
(2) 脱硫石膏制备硫磺工艺开发



脱硫石膏SEM照片



硫化钙SEM照片



再生硫磺SEM照片

5 研究平台和方向及成果

本团队依托西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室和固体废物处理与资源化教育部重点实验室，实验平台及相关测试设备完善。



工程案例



广东700t/d改1200t/d



山西300t/d中空窑改1200t/d



河北3500t/d生产线

水泥篇



新疆2500t/d生产线



湖北3000t/d生产线



老挝1500t/d改2000t/d工程

科技成果“复杂工业磷石膏高质利用关键技术开发与应用”于2021年6月22日通过**中国建筑材料联合会**科技成果鉴定，成果达到国际先进水平，部分技术达到**国际领先水平**。



缪昌文、张联盟院士分别担任正副组长的成果鉴定会场

科技成果“低品位工业石膏梯级高质利用成套技术开发”
于2024年7月8日通过中国循环经济协会科技成果鉴定：该成果
整体技术达到**国际先进水平**，部分技术达到**国际领先水平**。



费维扬院士担任组长的成果鉴定会场

感谢团队！



20余件发明专利形成了“**技术-核心装备-产
品-服务**”成套解决方案。

谢谢大家！

电话：18380569580

E-mail: clxthb@163.com

地址：四川省绵阳市涪城区青龙大道59号

